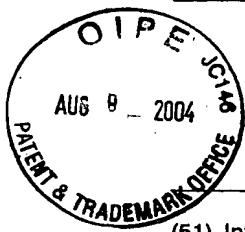


(19)



JAPANESE PATENT OFFICE



AUG 9 - 2004

COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60016813 A

(43) Date of publication of application: 28.01.85

(51) Int. Cl

C01B 33/28
// **B01J 29/28**
C07C 5/27
C07C 6/12

(21) Application number: 58120953

(22) Date of filing: 05.07.83

(71) Applicant: TEIJIN YUKA KK

(72) Inventor: ONODERA TAMIO
SAKAI ATSUI
YAMAZAKI YASUO
SUMITANI KOJI

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ZEOLITE AND NOVEL CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ZEOLITE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline aluminosilicate zeolite, rapidly in high efficiency, by reacting a silica source, an alumina source, zeolite ZSM-5 and a specific zeolite in an aqueous solution containing an alkali metal hydroxide.

CONSTITUTION: (A) A silica source having a particle diameter of 10W50 μ (e.g. colloidal silica) is mixed with (B) an alumina source (e.g. sodium aluminate), (C) zeolite ZSM-5 (D) a zeolite selected from those having an $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ molar ratio of 10W100, X-ray lattice spacings shown in the table, and a specific adsorption of n-hexane of $\approx 0.07\text{g/g}$, and (E) water and 1W200m-mol of an alkali metal hydroxide (e.g. NaOH) based on 1g of the zeolite, and the mixture is made to react in an autoclave at 390°C for 30minW7 days, cooled to room temperature, and filtered. The obtained crystal is dried at 350°C for 5W24hr. to obtain the crystalline aluminosilicate zeolite having the characteristics of the component D.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

| X線格子面間隔(Å) | 固形率(%) | 相對強度(1/10) |
|------------|--------|------------|
| 11.2 6 | 7.0 5 | 中位 |
| 10.1 1 | 8.7 5 | 弱い～中位 |
| 9.0 3 | 9.0 6 | 弱い～ |
| 9.1 2 | 9.7 0 | 弱い～ |
| 7.5 1 | 11.0 0 | 弱い～ |
| 6.7 8 | 12.0 5 | 弱い～ |
| 6.0 5 | 14.6 5 | 弱い～中位 |
| 5.7 4 | 15.4 5 | 弱い～ |
| 5.6 1 | 15.8 0 | 弱い～ |
| 5.4 1 | 16.4 0 | 弱い～ |
| 5.0 0 | 17.7 8 | 弱い～ |
| 4.6 5 | 19.1 0 | 弱い～ |
| 4.3 9 | 20.2 5 | 弱い～ |
| 4.2 8 | 20.7 5 | 弱い～中位 |
| 4.1 1 | 21.6 5 | 弱い～中位 |
| 4.0 4 | 22.0 5 | 弱い～ |
| 3.8 6 | 23.0 5 | 非常に強い |
| 3.8 3 | 23.2 5 | 非常に強い |
| 3.7 5 | 23.7 0 | 強い～ |
| 3.7 4 | 23.0 0 | 強い～ |
| 3.6 6 | 24.1 0 | 中位～強い |
| 3.6 1 | 24.8 5 | 弱い～ |
| 3.5 0 | 25.4 5 | 弱い～中位 |
| 3.4 6 | 25.7 5 | 弱い～中位 |
| 3.3 6 | 26.5 0 | 弱い～ |
| 3.3 3 | 26.8 0 | 弱い～中位 |
| 3.2 8 | 27.2 0 | 弱い～ |
| 3.2 6 | 27.3 5 | 弱い～ |
| 3.0 4 | 29.1 8 | 弱い～中位 |
| 3.0 0 | 29.7 5 | 弱い～中位 |
| 2.9 8 | 29.9 5 | 弱い～中位 |
| 2.9 6 | 30.2 0 | 弱い～ |

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭60—16813

| | | |
|---|--|---|
| ⑯ Int. Cl. ⁴ C 01 B 33/28 // B 01 J 29/28 C 07 C 5/27 6/12 | 識別記号 厅内整理番号 7417—4G 7059—4G 8217—4H 8217—4H | ⑯ 公開 昭和60年(1985)1月28日 発明の数 2 審査請求 未請求 |
|---|--|---|

(全 17 頁)

| | |
|--|--|
| ④ 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法および新規結晶性アルミノシリケートゼオライト | 式会社愛媛工場内 山崎康男 松山市西垣生町2345番地帝人株式会社 愛媛工場内 |
| ⑤ 特願 昭58—120953 | ⑦ 発明者 隅谷浩二 松山市西垣生町2345番地帝人株式会社 愛媛工場内 |
| ⑥ 出願 昭58(1983)7月5日 | ⑧ 発明者 小野寺民夫 松山市西垣生町2345番地帝人株式会社 愛媛工場内 |
| ⑦ 発明者 堀篤二 松山市西垣生町2345番地帝人株 | ⑨ 出願人 帝人油化株式会社 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 |
| | ⑩ 代理人 弁理士・前田純博 |

明細書

1. 発明の名称

結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法および新規結晶性アルミノシリケートゼオライト

2. 特許請求の範囲

(1) シリカ源、アルミナ源並びにゼオライトZSM-5及び下記に示す特性をもつゼオライトから選ばれるゼオライトを、該ゼオライト1mol当たり1～20.0ミリモルのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中にて、結晶性アルミノシリケートゼオライトが生成するような温度、圧力及び時間条件下に維持することを特徴とする、下記等性をもつ：

(a) シリカ/アルミナのモル比が1.0～1.00の範囲にあり、

(b) X線格子面間隔dが明細書の表-Aに示したとおりであり、且つ

(c) ローヘキサンの比吸着量が少なくとも

0.07g/gである。

結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法。

(2) 該ゼオライトとしてZSM-5を用いる第1項記載の方法。

(3) 該アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム及び/又は水酸化カリウムである第1項記載の方法。

(4) シリカ源及びアルミナ源を、それぞれSiO₂及びAl₂O₃に換算して、ゼオライト1mol当たり下記の量：

$$SiO_2 = 0.1 \sim 20.0 \text{ ミリモル}$$

$$Al_2O_3 = 0.01 \sim 2.0 \text{ ミリモル}$$

の量で使用する第1項記載の方法。

(5) シリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物を、それぞれSiO₂、Al₂O₃及び水酸イオン(OH⁻)に換算したモル比で、

$$SiO_2/Al_2O_3 = 1 \sim 20.0$$

$$OH^-/(SiO_2 + Al_2O_3) = 0.1 \sim 1.0$$

$$OH^-/H_2O = 0.001 \sim 0.1$$

- の割合で用いる第1項記載の方法。
- (6) シリカ源がシリカ粉末、コロイド状シリカ、水溶性ケイ素化合物及びケイ酸から選ばれる第1項記載の方法。
 - (7) アルミナ源がアルミナ、アルミニウムの鉱石塩及びアルミニン鉱塩から選ばれる第1項記載の方法。
 - (8) シリカとアルミナの共通源として、アルミニケイ酸塩を用いる第1項記載の方法。
 - (9) 温度が90～250℃の範囲にある第1項記載の方法。
 - (10) 圧力がオートクレーブ中の自生圧又はそれ以上の圧力である第1項記載の方法。
 - (11)(a) シリカ／アルミナのモル比が1.0～1.0の範囲内にあり、
(b) X線格子面間隔 d が表-1Aに示した値を有しております。
(c) n-ヘキサンの比吸着量が少なくとも 0.078/g であり、且つ
(d) (2-メチルベンタン／シクロヘキサン)

吸着比が1.1～1.6の範囲内にある。

ことによつて特徴づけられる新規結晶性アルミニノシリケートゼオライト。

- (12) X線格子面間隔 d (Å) = 3.8.6 のピーク強度 (I₀) を100とした場合の d (Å) = 3.8.3 のピークの相対的強度 (I/I₀) が少なくとも 7.0 である第1項記載のゼオライト。

- (13) 活性化された状態におけるシクロヘキサン分解指數比が少なくとも 1.1 である第1項記載のゼオライト。

2. 発明の詳細な説明

1. 産業上の利用分野

本発明は結晶性アルミニノシリケートゼオライトの改良製造法及びその生成物に関し、さらに詳しくは、ゼオライトZSM-5又はその類似体を用い、それから増大した収量で成る種の特性をもつ結晶性アルミニノシリケートゼオライトを製造する方法及び該方法で製造された新規な結晶性アルミニノシリケートゼオライトそれ自身に関する。

本明細書では結晶性アルミニノシリケートゼオライトを特に断られない限り單に“ゼオライト”と略称して呼ぶことがある。

また本明細書において“ゼオライトZSM-5”又は“ZSM-5”とは特公昭46-10064号公報（又は米国特許第3,702,886号明細書）の表-1Aに示されたX線格子面間隔によつて特徴づけられるX線回折パターンを示す結晶性アルミニノシリケートゼオライトをいう。

(b) 従来技術

ゼオライトは、Na,K または水素イオンの如き陽イオンを含有し、主として SiO₄ と AlO₄ とから構成される三次元的網状結晶構造を有し、且つ Si 原子と Al 原子とは酸素原子を介して交叉結合した正四面体の高密度配列構造を有しているのが特徴であり、天然に産するものもありまた合成されたものもある。

このゼオライトは、大きさが均一でしかも極めて多数の細孔を有しております、そのことをを利用して分子筛として使用されまた種々の化

学成分野における触媒或いは担体として広くに使用されている。

殊に合成のゼオライトは、極めて均質で純度が高くまた種々の優れた特性を有している。そのため従来多くの合成ゼオライトおよびその製造法が提案されている。

中でも、SiO₄/Al₂O₃ モル比が少なくとも 1.0 以上である所謂シリカ含有量の多いゼオライトは高い安定性、特異な吸着度を有し、例えば選択性、クラッキング、ハイドロクラッキング、異性化、アルキル化などの炭化水素の転化用の触媒として高い活性を有している。このようなシリカ含有量の多いゼオライトは、ZSM系のゼオライトを中心として数多く提案されている（例えば特公昭46-10064号公報、米国特許第3,709,979号、同第3,832,449号、同第4,016,245号及び同第4,063,724号明細書参照）。

シリカ含有量の多いゼオライトは、通常シリカ源およびアルミナ源と共に、アルカリ金

アルカリカチオンおよびそれと組合せて使用する他のカチオンを作用させて製造されるが、その他のカチオンの種類および組合せによつて得られたゼオライトの構造および特性は異なる。

従来、アルカリ金属カチオンと組合せて使用する他のカチオンとして、特定のアミンもしくは有機アンモニウム塩を使用することが数多く提案されている。

その例としては、テトラプロビルアンモニウムハイドロオキサイド（特公昭46-10064号公報参照）、ノーブチルアルコールとアンモニア（特開昭54-151600号公報参照）、トリプロビルアミンとプロビルハライド（特開昭55-167122号公報参照）、アルコールアミン（特開昭56-17920号公報参照）などが知られている。

しかしながら、商業的に生産され且つ使用されているゼオライトは、限られており、その中でもZSM系ゼオライト、特にZSM-5はそれが有する優れた活性、安定性のために多

量に生産され使用されている。

ZSM-5は、特公昭46-10064号公報に詳述されているように、アルカリ金属カチオン（具体的にはナトリウムイオン）と特定のアンモニウムイオン（具体的にはテトラプロビルアンモニウムイオン）とを組合せることによつて合成される。このようにして合成されたZSM-5は、高結晶性でありシリカ／アルミナ（モル比）が高くしかも前記公報に記載されているように特徴的なX線格子面間隔を有している。またZSM-5は均一で多数の成る大きさの細孔を有しており、これがZSM-5の特性を特徴づける一因ともなつてゐる。

そして合成ゼオライトは、その製造に使用されるカチオンの組合せによつて構造及び特性がほど一定のものが生成し、ZSM-5も前記した製造法に従つてその構造及び特性はほど一定の製品を得ることができる。

しかし、ZSM-5の製造軟は、前記特公昭

46-10064号公報及び特開昭55-167122号公報の明細書に記載されているように、有機カチオン源として高価で腐食性のある有機アミンを多量に使う必要があり、反応設備の防食、副産物の処理などにも多大の費用がかかり、ZSM-5の製造コストは非常に高いものとなる。しかもZSM-5の製造には通常數日から1週間程度の長時間を要し、生産効率も悪い。

そこで、本発明者らは上記の如き欠点のある有機アミン類を使はずに且つ短時間で効率よく、ZSM-5と実質的に同じ基本結晶構造をもつ結晶性アルミニシリケートゼオライトを製造する方法を開発すべく研究を行なつた結果、今回、有機アミン類を用いる代りに、ZSM-5又はその類似体を用いれば、ZSM-5と基本的に同じ結晶構造をもつ高い結晶度のゼオライトが高収率で短時間で製造することができることを見い出した。

しかし、本発明によればシリカ源、アル

ミニ源並びにゼオライトZSM-5及び下記に示す特性をもつゼオライトから選ばれるゼオライトを、該ゼオライト1kg当たり1～200ミリモルのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中にて、結晶性アルミニシリケートゼオライトが生成するような温度、圧力及び時間条件下に維持することを特徴とする、下記特性をもつ；

(a) シリカ／アルミナのモル比が1.0～1.00の範囲にあり、

(b) X線格子面間隔dが明細書の表-Aに示したとおりであり、且つ

(c) ノーヘキサンの比較着量が少なくとも0.078/gである。

結晶性アルミニシリケートゼオライトの製造方法が提供される。

本発明の方法は、従来のZSM-5の製造におけるように有機アミン類を実質的に使用することなく、換言すればかかる有機アミンに由来する有機カチオンが実質的に存在しない

条件下に、ZSM-5 又は本発明の方法によつて予め製造されたゼオライトの存在下に、ゼオライトの製造を行なうことに本質的特徴を有する。

本発明方法は、原料として通常ゼオライトの合成に使用されるシリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物の水溶液と、ゼオライト ZSM-5 及び本発明で製造されるゼオライトから得られる出発ゼオライトを使用するのみで、原料として使用した出発ゼオライトに対して数倍、好適条件下では拾数倍に相当する極めて高い収率でゼオライトを合成することができる。

本発明の方法において、シリカ源としては、ゼオライト製造に通常に使用されるものがいづれも使用可能であり、例えばシリカ粉末、コロイド状シリカ、水溶性ケイ素化合物、ケイ酸などが挙げられる。これらの具体例を詳しく説明すると、シリカ粉末としては、エーロジルシリカ、発煙シリカ、シリカゲルの如

きアルカリ金属ケイ酸塩から沈降法により製造された沈降シリカが好適であり、コロイド状シリカとしては、種々の粒子径のもの例えば 1.0 ~ 5.0 ミクロンの粒子径のものが有利に利用できる。また、水溶性ケイ素化合物としては、アルカリ金属オキシド 1 モルに対し SiO_4 1 ~ 5 モル特に 2 ~ 4 モルを含有するアルカリ金属ケイ酸塩例えば水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどが挙げられる。シリカ源としては就中、コロイド状シリカまたは水ガラスが好ましい。

一方、アルミナ源としては、一般にゼオライトの製造に使用されているものは、いずれも使用可能であり、例えば、アルミナ、アルミニウムの鉱酸塩、アルミニン酸塩などが挙げられ、具体的には、コロイド状アルミナ、ブサイドペーマイト、ペーマイト、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ・三水和物の如き水和されてもしくは水和されうる状態のアルミナ；塩化アルミニウム、硝酸アルミ

ニウム、硫酸アルミニウム；アルミニン酸ナトリウム、アルミニン酸カリウムなどが例示されるが、この中でアルミニン酸ナトリウムまたはアルミニウムの鉱酸塩が好適である。

また、シリカ及びアルミナ共通の供給源としてアルミニノケイ酸塩化合物、例えば天然に産出される長石類、カオリン、酸性白土、ベントナイト、モンモリロナイト等を使用することも可能であり、これらアルミニノケイ酸塩を前述したシリカ源及びまたはシリカ源の一部または全部と代替してもよい。

本発明の原料混合物におけるシリカ源の量は SiO_4 に換算して一般に、原料とする出発ゼオライト 1 当り 0.1 ~ 2.00 ミリモルの範囲、好ましくは 1 ~ 1.00 ミリモルの範囲、さらに好ましくは 5 ~ 8.0 ミリモルの範囲内とすることが有利であり、またアルミナ源の量は Al_2O_3 に換算して一般に出発ゼオライト 1 当り 0.01 ~ 2.0 ミリモル、好ましくは 0.1 ~ 1.0 ミリモル、さらに好ましくは 0.5

~ 6 ミリモルの範囲内となるようにすることが好ましい。かつ、このシリカ源とアルミナ源の混合比は限定的ではないが、一般にはそれぞれ SiO_4 及び Al_2O_3 に換算して $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1 ~ 2.0 の範囲、好ましくは 5 ~ 1.0 の範囲内となるようにすることが好ましい。このモル比が 1 よりも少ないと目的とするゼオライトは得られず、また 2.0 を越えると選択性の割合が低くなる。

アルカリ金属水酸化物としては特に水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好適でありこれらはそれぞれ単独で用いることができ、或いは組合せて用いてもよい。

かかるアルカリ金属水酸化物は出発ゼオライト 1 当り 1 ~ 2.00 ミリモル、好ましくは 5 ~ 1.00 ミリモル、さらに好ましくは 1.0 ~ 8.0 ミリモルの範囲の量で使用される。また、前記シリカ源及びアルミナ源に対してアルカリ金属水酸化物は、アルカリ金属水酸化物 / ($\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$) モル比に換算して、一般

比 0.1 ~ 1.0、好ましくは 0.2 ~ 5、さらに好ましくは 0.3 ~ 1 の範囲内の量が使用される。

上記アルカリ金属水酸化物は通常水溶液の形で使用され、その際の水溶液中ににおけるアルカリ金属水酸化物の濃度は一般に、反応系中の水の重量を基準にして水 1 モル当たり 1 ~ 100 ミリモル、好ましくは 5 ~ 50 ミリモル、さらに好ましくは 10 ~ 40 ミリモルとするのが好都合である。

さらに、本発明の方法において、生成ゼオライトの結晶母体となりうる出発 ZSM-5 は公知のものであり、アルカリ金属カチオンと共に成る特定の有機カチオンを組み合わせ、シリカ源、アルミナ源と共にアルカリ水溶液中ににおいて水熱合成条件下で合成されるところの公知の方法に従つて得ることができる。例えば、特公昭 46-10064 号公報では、有機カチオン源としてテトラプロビルアンモニウムハイドロオキサイドを使用する方法、特

開昭 54-151600 号公報ではループイルアルコールとアンモニアを使用する方法、特開昭 55-167122 号公報ではトリプロビルアミン及びプロビルハライドを使用する方法、更に特開昭 56-17920 号公報ではアルコールアミンを使用する方法などが開示されている。

このような方法で合成したゼオライトは通常十分水洗した後、例えば 300 ~ 700 °C、好ましくは 400 ~ 600 °C の範囲の温度で焼成することによつて有機カチオンが除去される。しかしながら、本発明方法で使用する ZSM-5 にはかかる有機カチオンを焼却したものであつても或いは残留したものであつても差支えない。

また、本発明の原料混合物である ZSM-5 ゼオライトは、前記の焼成操作の後に、公知の方法に従つて、ゼオライト中に元々存在するイオンの一部または全部を他のカチオン例えばリチウム、銀、アンモニウムなどの一価

カチオン；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどの二価のアルカリ土類カチオン；コバルト、ニッケル、白金、パラジウム等の鉄族金属カチオン；鈰土類金属の如き三価のカチオンによつてイオン交換したものであつても良い。

さらに、本発明方法では、上記 ZSM-5 ゼオライトの代わりに、本発明で得られたゼオライトを出発ゼオライトとして用いても本発明の目的を達成することもできる。かかるゼオライトの形態は、それが合成直後のスラリー状であつても良く、滤液と分離し、乾燥、焼成過程を経たものであつても良い。さらに該ゼオライトが前記 ZSM-5 ゼオライトと同様に、前記金属カチオンとイオン交換したものであつても全くさしつかえない。

本発明においては、前記した如き、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属水酸化物、ゼオライトおよび水を前述した如き割合となるような原料混合物とし、その混合物を結晶性

ゼオライトが生成するのに充分な温度、圧力及び時間条件下に維持することによりゼオライトの合成が行われる。

シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属水酸化物及び水は前述した割合とする他に、原料混合物中のシリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物を、それぞれ $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 200$ とし、アルカリ金属に基づく水酸イオン (OH^-) で表わす。

$$\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 200$$

好ましくは 5 ~ 100、

さらに好ましくは 10 ~ 80、

$$\text{OH}^-/(\text{SiO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.1 \sim 1.0、$$

好ましくは 0.2 ~ 5

さらに好ましくは 0.3

~ 1

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 0.001 \sim 0.1、$$

好ましくは 0.005 ~ 0.05

さらに好ましくは 0.011 ~ 0.04

を満足する割合で使用するのが一番有利である。

る。

上記のゼオライト合成反応の温度は限定的ではなく、従来のZSM-5製造の際の温度条件と本質的に同じ範囲とすることができ、通常90℃以上、好ましくは100~250℃、さらに好ましくは120~200℃の範囲の温度が有利に用いられる。

更に本発明方法を用いるならば、従来の方法よりも著しく反応速度が促進されている結果、反応時間は通常30分~7日、好ましくは1時間~2日、特に好ましくは2時間~1日で充分である。圧力はオートクレーブ中の自生圧乃至それ以上の加圧が適用され、自生圧下に行うのが一般的で、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行つても良い。

本発明の方法に従いゼオライトを合成するにあつては、前述した原料成分の全てを混合物として反応釜に仕込み前記の条件下で反応を行うバッチ方法を用いることができる。或いは、アルカリ金属水酸化物の水溶液及び出

発ゼオライトを予め仕込んだ反応釜にスラリー状のシリカ源、アルミナ源を逐次的に送給しつつ段階的に反応を行わせしめる連続方法を用いても良い。

さらに、前記方法で得られた生成物の一部を取り出し、これに新たにアルカリ金属水酸化物の水溶液、シリカ源及びアルミナ源をバッチ式で成いは逐次的に送給して反応を行わせることもできる。

ゼオライトの形成反応は、所望の温度に原料混合物を加熱し、要すれば攪拌下にゼオライトが形成される迄繰続される。

かくして結晶が形成された後、反応混合物を密閉内で冷却し濾過し、例えばイオン交換度が50%以下となる迄水洗し、結晶を分別する。さらに要すれば、結晶は乾燥する為に、常圧或いは減圧下で50℃以上で5~24時間保持される。

かくして本発明方法によるならば、原料として通常、ゼオライトの合成に使用されるシ

リカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水溶液の他にゼオライトZSM-5成いは、本発明方法で得られるゼオライトを使用するのみで原料として使用したゼオライトに対して、バッチ式では数倍、好適条件下では拾数倍に相当する量のゼオライトを合成することができ、連続式では百倍以上のゼオライト合成も可能である。

かくして得られたゼオライトは、陽イオンがアルカリ金属イオンを含有するものでありそれ自体公知の方法、例えばこれに塩化アンモニウム水溶液を作用させてイオン交換しカチオンサイトをアンモニウムイオンで置換することもでき、これをさらに焼成すればアンモニウムイオンを活性化された状態である水素イオンに変えることができる。

更に、本発明のゼオライトのアルカリ金属イオンの一部又は全部を他のカチオンと交換するたとも本発明に包含される。イオン交換し得るカチオンとしては、例えはリチウム、

カリウム、銀などの一価金属カチオン；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属カチオン；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、鍍金などの二価遷移金属カチオン；ロジウム、パラジウム、白金などの貴金属を含むカチオン；ランタン、セリウムなどの稀土類金属カチオンなどが含まれる。

前記の種々のカチオンと交換する場合には、公知の方法に従つて行えば良く、ゼオライトを所要するカチオンを含有する水溶液を含む水溶性もしくは、非水溶性の媒体と接触処理すれば良い。かかる接触処理は、バッチまたは連続式のいずれの方式によつても達成できる。

かくして得られたゼオライトは100~600℃、好ましくは300~500℃の温度で、5~40時間、好ましくは8~24時間焼成してもよく、この焼成も本発明に包含される。

- 以上述べた方法により、下記特性をもつ；
- シリカ／アルミナのモル比が1.0～1.00の範囲内にあり、
 - X線格子面間隔 d が表-Aに示した値を有しており、且つ
 - 限定された測定条件におけるカーヘキサンの吸着量が少なくとも $0.08/g$ である。

結晶性アルミニノシリケートゼオライトが製造される。

以下本発明方法によつて製造されるゼオライトは添付する図面により部分的に詳細に説明する。

図-1は本発明による代表的なゼオライトのX線回折チャートであり、また図-2は後述する実施例1及び2で得られたゼオライトのシリカ／アルミナ(モル比)とシクロヘキサン分解指數との相関をプロットすることによつて得られた図を示すものである。

本発明により得られたゼオライトはシリカ

／アルミナのモル比が1.0～1.00、好ましくは1.5～7.0、より好ましくは2.0～5.0の範囲内にある。

また、本発明のゼオライトは、下記表-Aに示されたX線格子面間隔の等級を有しているが、本発明者らの解析によれば、本発明のゼオライトのX線回折チャートをZSM-5のそれと詳細に比較検討すると、若干の相異が認められることがわかつた。その1つの大きな相違点はZSM-5の最強ピークを与えるX線格子面間隔 $d(\text{\AA})$ は、前記特公昭46-10064号公報によれば、 $d(\text{\AA}) = 3.85 (2\theta = 23.14)$ に認められるが、本発明のゼオライトはその最強ピークが分枝し、 $d(\text{\AA}) = 3.85$ 及び $3.83 (2\theta = 23.05$ 及び $23.25)$ に分れて認められることである(図-1のピークc及びb参照)。

また、他の1つの大きな相違点はZSM-5において認められる $d(\text{\AA}) = 3.00 (2\theta = 29.76)$ の1つのピークが、本発明のゼオライトでは同じ $d(\text{\AA}) = 3.00 (2\theta = 29.75)$

において分枝した凹型のピークとして観察されることである(図-1のピークC)。この後者の凹型ピークは本発明の全てのゼオライトに認められるわけではないが、ほとんどの場合認められる。次に本発明のゼオライトのX線格子面間隔 $d(\text{\AA})$ とその相対強度を示す。この相対強度(I/I_0)は、 $d(\text{\AA}) = 3.85 (2\theta = 23.05)$ の強度(I_0)を1.00とした場合の各ピークの相対的強度($I/I_0(\%)$)を示したものであり1.00～6.0が非常に強い、6.0～4.0が強い、4.0～2.0が中位、2.0～1.0が弱いて表わしたものである。

また、本発明のゼオライトの典型的なX線格子面間隔 d の相対強度(I/I_0)を表-Bに示す。

表-A

| X線格子面間隔 $d(\text{\AA})$ | 回折角 2θ | 相対強度(I/I_0) |
|-------------------------|---------------|-----------------|
| 11.26 | 7.85 | 中位 |
| 10.11 | 8.75 | 弱い～中位 |
| 9.83 | 9.00 | 弱い |
| 9.12 | 9.70 | 弱い |
| 7.51 | 11.80 | 弱い |
| 6.78 | 13.05 | 弱い |
| 6.05 | 14.65 | 弱い～中位 |
| 5.74 | 15.45 | 弱い |
| 5.61 | 15.80 | 弱い |
| 5.41 | 16.40 | 弱い |
| 5.00 | 17.75 | 弱い |
| 4.65 | 19.10 | 弱い |
| 4.39 | 20.25 | 弱い～中位 |
| 4.28 | 20.75 | 弱い～中位 |
| 4.11 | 21.65 | 弱い |
| 4.04 | 22.05 | 弱い |
| 3.86 | 23.05 | 非常に強い |
| 3.83 | 23.25 | 非常に強い |
| 3.75 | 23.70 | 強い |
| 3.74 | 23.80 | 強い |
| 3.66 | 24.30 | 中位～強い |
| 3.61 | 24.65 | 弱い |
| 3.50 | 25.45 | 弱い～中位 |
| 3.46 | 25.75 | 弱い～中位 |
| 3.36 | 26.50 | 弱い |
| 3.33 | 26.80 | 弱い～中位 |
| 3.28 | 27.20 | 弱い |
| 3.26 | 27.35 | 弱い |
| 3.06 | 29.15 | 弱い～中位 |
| 3.00 | 29.75 | 弱い～中位 |
| 2.98 | 29.95 | 弱い～中位 |
| 2.96 | 30.20 | 弱い |

表-B

| X線格子面間隔 d (Å) | 回折角 2θ | 相対強度 (I/I ₀) |
|---------------|--------|--------------------------|
| 11.26 | 7.85 | 37 |
| 10.11 | 8.75 | 24 |
| 9.83 | 9.00 | 6 |
| 9.12 | 9.70 | 1 |
| 7.51 | 11.80 | 1 |
| 6.78 | 13.05 | 4 |
| 6.05 | 14.65 | 9 |
| 5.74 | 15.45 | 7 |
| 5.61 | 15.80 | 8 |
| 5.41 | 16.40 | 2 |
| 5.00 | 17.75 | 6 |
| 4.65 | 19.10 | 4 |
| 4.39 | 20.25 | 8 |
| 4.28 | 20.75 | 14 |
| 4.11 | 21.65 | 4 |
| 4.04 | 22.05 | 7 |
| 3.86 | 23.05 | 100 |
| 3.83 | 23.25 | 75 |
| 3.75 | 23.70 | 45 |
| 3.74 | 23.80 | 53 |
| 3.66 | 24.30 | 33 |
| 3.61 | 24.65 | 5 |
| 3.50 | 25.45 | 7 |
| 3.46 | 25.75 | 10 |
| 3.36 | 26.60 | 19 |
| 3.33 | 26.80 | 10 |
| 3.28 | 27.20 | 4 |
| 3.26 | 27.35 | 1 |
| 3.06 | 29.15 | 16 |
| 3.00 | 29.75 | 18 |
| 2.98 | 29.95 | 18 |
| 2.96 | 30.20 | 8 |

さらに、本発明のゼオライトに特徴的な $d(\text{Å}) = 3.8.6$ 及び $3.8.3$ の 2 つの非常に強いピークは一般に $d(\text{Å}) = 3.8.6$ ($2\theta = 23.05$) のピークの強度 (I_0) を 100 とした場合の $d(\text{Å}) = 3.8.3$ ($2\theta = 23.25$) のピークの相対的強度 (I/I_0) が少なくとも 70 であり、より典型的には 73 ~ 78 の範囲という相間を有している。

本発明のゼオライトの ZSM-5 及びその他の類似のゼオライトと比較したもう 1 つの重要な特徴は、n-ヘキサンの比吸着量が少なくとも 0.078 g/g であるという極めて高い値を有することである。

この n-ヘキサンの比吸着量は下記の実験に従つて測定された値である。n-ヘキサンの比吸着量はゼオライトの細孔容積に関連する要因であり、この値が大きいことは、ゼオライトのチャネル (Channels) の細孔容積が大きいことを意味する。しかし n-ヘキサンの比吸着量には必ずしも上限があり、本発明

により提供されるゼオライトの n-ヘキサンの比吸着量の上限は一般に 0.1 g/g 程度、典型的には 0.088 g/g 程度であり、従つて本発明により提供されるゼオライトは好適には $0.07 \sim 0.09 \text{ g/g}$ の範囲の n-ヘキサン比吸着量を有している。

本発明により提供されるゼオライトのさらにもう 1 つの特性として (2-メチルベンタノン / シクロヘキサン) 吸着比を挙げることができる。この吸着比は後述する方法で測定される値であるが、本発明により提供されるゼオライトは一般に $1.1 \sim 1.6$ 、好ましくは $1.2 \sim 1.5$ 、さらに好ましくは $1.25 \sim 1.45$ の範囲の (2-メチルベンタノン / シクロヘキサン) 吸着比を持つことができる。

この (2-メチルベンタノン / シクロヘキサン) 吸着比は、ゼオライトのチャネルの細孔径に関連する要因であり、この値が大きいことはシクロヘキサン分子の如きその断面の大きな分子はそのゼオライトのチャネルに

入り難く、一方シクロヘキサンよりその断面が小さい 2-メチルベンタノン分子がそのチャネルに入り易いことを意味する。

従つて、吸着比が上記範囲のチャネルの細孔径を有するゼオライトを触媒として使用する場合には、特異な形状選択性を發揮するため工業的には価値の高い新規な触媒となる。

さらに、本発明の新規ゼオライトは化学的活性においても特異な性質を示し、例えば、活性化された状態の該新規ゼオライトは後述する定義によつて測定されるシクロヘキサン分解指數比 (シクロヘキサンをゼオライトに接触させた場合の ZSM-5 に対する該ゼオライトの相対的な活性) が少なくとも 1.1、好ましくは少なくとも 1.5、より好適には 1.7 以上である。

本明細書を通じて、「活性化された状態」とは、本発明のゼオライトの合成された直後に含まれるアルカリ金属イオンの大部が公知の方法に従つて、水銀イオンで置換されて

いることを意味するものである。即ち、該ゼオライトのアルミナに甚くカチオン交換サイトの70%以上、好ましくは90%以上が実質的に水銀イオンで占められることを意味し、これによつて活性化状態のゼオライト（かかる状態のゼオライトを「H型ゼオライト」と呼ぶことがある）が得られる。

一般にゼオライトはその $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) によつてその活性、殊に酸性度は大略決つた値を有している。しかし本発明のゼオライトの1つの特徴は、それとほど同じ $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) を有する ZSM-5 の活性と比較して高い値を示している。つまり、或る標準の ZSM-5 のシクロヘキサン分解活性を1とした場合、それとほど同じ $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する本発明のゼオライトのシクロヘキサン分解活性は、前述のとおり、シクロヘキサン分解指数比で表わすと、1.1以上、好ましくは1.5以上である。

このことは、本発明のゼオライトはZSM-

5と比較して細孔の径(大きさ)が大きく、またその細孔内における酸強度が大であることに起因しているものと本発明者らは推察している。なお、本発明のゼオライトのシクロヘキサン分解指数比の上限は一般に3、好ましくは2.5以下であることが望ましい。

次に本発明のゼオライトの特徴を表わす指標である「カーヘキサンの吸着量」、「(2-メチルベンタン/シクロヘキサン) 吸着比」及び「シクロヘキサン分解指数比」の定義及び測定法について詳細に説明する。

(1) カーヘキサンの吸着量

この指標は、下記の一定条件下においてゼオライト1g量に吸着されるカーヘキサンの重量として定義され次のように測定される。即ち電気マッフル炉中で450°C、8時間焼成したペレット状ゼオライトを吸着装置のスプリング・バランスを用いて精秤する。次いで吸着管内を1時間排気(0 mmHg)した後、吸着管内が50±1 mmHgに

達するまでカーヘキサンをガス状にて導入し、室温(20±1°C)にて2時間保持する。吸着したカーヘキサンの量は吸着前後のスプリング・バランスの長さの差から算出することができる。

(2) (2-メチルベンタン/シクロヘキサン) 吸着比

この指標は、一定条件の条件下においてゼオライト1g当たりに吸着されるシクロヘキサンの重量に対する2-メチルベンタンの重量比で表わされる。各成分の吸着量の測定方法は上記(1)項と全く同じである。

(3) シクロヘキサン分解指数比

以下この指標比をC.D.R値と略称することがある。このシクロヘキサン分解指数比は、同一のシリカ/アルミナ(モル比)を有する活性化された状態のH型ZSM-5に対して本発明で得られたH型ゼオライトのシクロヘキサン分解指数の割合として定義される。

シクロヘキサン分解指数は、50重飛バーセントのアーフルミナを含む10~20メッシュのペレット状に成形したゼオライトを電気炉中で450°Cにて8時間焼成した後、その一定重量を固定床反応器に充填し、350°C、一気圧の条件下で重量単位時間空間速度(WHSV)= 2 HR^{-1} (全重量基準)のシクロヘキサン及び水素/シクロヘキサン=2/1(セル比)の水素を供給することによって測定される。この時のシクロヘキサンの転化率(フィード100重量当り)をシクロヘキサン分解指数といふ。尚WHSVは次式

$$\frac{\text{単位時間当たりの転化率}}{\frac{\text{水素原料の供給量}}{\text{触媒の重量}}} \text{ 上式より算出される値である。}$$

本発明により得られたゼオライトは、前記特徴を有し、化学的組成は下記式で表わされる。



(但し、式は無水の状態における酸化物の)

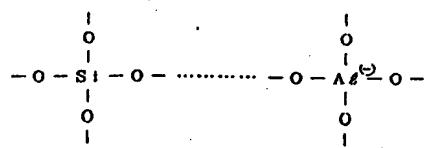
形で表わしたものであり、Mはn値の一つまたは二つ以上の陽イオン、xは0.5～4、yは1.0～2.0の値を示す。

ここでMは、本発明方法で製造された直後のゼオライトではアルカリ金属、特にナトリウムを表わすが、これは通常知られたイオン交換法に従つて、水素イオン、アンモニウムイオン、他の金属イオンなどの陽イオンに交換することができる。もちろんナトリウムイオン以外の他の陽イオンに交換したものであつても本質的に本発明の前記ゼオライトの要件を具備しているものである。

また上記式(I)において、xはゼオライトに結合しているカチオンの量の指標であり、本発明のゼオライトの場合には0.5～4、好ましくは0.9～3の範囲内であることができる。

ゼオライト、すなわち結晶性アルミノシリケートは、モデル的には、シリカの四面体とアルミナの四面体との結合体から基本的には

り、



このアルミナ四面体の電荷は結晶内に陽イオンが存在することによつて中和された構造を有している。従つて、ゼオライトを表わす前記式(I)において、カチオンの量を表わす“x”は理論的にはアルミナと等モル量、すなわち1ということになるが、しかし実際的には、合成状態のゼオライトには通常の洗浄によつては除去しきれない陽イオン前駆物が包蔵されているのが普通であり、合成されたゼオライトの実際の分析データでxが1となることはむしろ希である。かくして、前記式における“x”は、通常の洗浄では除去しきれない包蔵された陽イオン前駆物の陽イオンをも含む精製された合成ゼオライト中の金属イオンの量(モル数)を表わすものとする。

かくして本発明のゼオライトは、X線格子面間隔がZSM-5のそれと前記のように相異し、またZSM-5よりも細孔径が若干大きく、また化学的活性もまた異なる(一般に反応活性及び目的反応への選択性が高い)ので、ZSM-5にはないゼオライトとしての利用が期待される。

かくして本発明のゼオライトは優れた特性を有しているのでアルキルベンゼン酸やアルキルナフタレン酸の不均化、異性化、アルキル化、トランスアルキル化及び脱アルキル化の如き芳香族炭化水素の転換反応の触媒として、選択性的触媒として成る触媒として広く利用することができる。

これら転換反応における触媒として本発明のゼオライトはそれ自体利用することができる。促進しようとする反応にもよるが、そのカチオンサイトに存在する金属と同じ又は異なる触媒的に活性な金属又は金属酸化物をそれに維持して後用いることも可能である。

この目的のために用いられる触媒的に活性な金属又は金属酸化物の例としては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、の如きアルカリ土類金属；ランタン(Ln)、セリウム(Ce)の如きランタニド金属；鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)及び白金(Pt)の如き過渡元素族金属或いはこれらの酸化物がある。

かかる触媒的に活性な金属又は金属酸化物は、それ自体公知の方法、例えば特開昭56-147636号公報に記載された方法によつてゼオライト上に担持することができる。

本発明のゼオライトに触媒的に活性な金属又は金属酸化物を担持する代りに通常の耐火性酸化物担体、例えばアルミナに金属又は金属酸化物を担持し、本発明のゼオライトと担

持された金属又は金属酸化物と混合し、混合物をペレットやタブレットの如き所望の形状に成形し、さらに窓囲する反応に成形物を用いることも可能である。

本発明のゼオライトはアルキルベンゼン類及びアルキルナフタレン類の異性化又はトランスアルキル化特に有利に使用することができるので、以下特にこれらについて説明する。

かかる異性化又はトランスアルキル化に本発明のゼオライトを用いる場合、該ゼオライトはそのカチオンサイトの少なくとも50%、好ましくは70%以上が水素イオンであるもの、すなわち活性化された状態にあるゼオライトを用いるのが好都合である。

これらの反応において、本発明のゼオライトは、微粉末の形で、成いは希望に応じて通常の方法でそれを成形することにより得られたペレット、タブレット及び他の所望の形態で使用することができる。ゼオライトの成形

は、それをシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、カオリン又はシリカーマグネシアの如きゼオライト触媒の結合剤として一般に使用される合成又は天然の耐火性無機酸化物と混合し、その混合物を所望の形態に成形し、成形物を焼成することにより行うことができる。該成形物中のゼオライトの量は、成形物の重量当り一般に1~100%、好ましくは10~90重量%の範囲が有利である。

使用に先立つて、得られた触媒は水素ガスの如き還元雰囲気下200~600℃の温度、好ましくは250~550℃の温度で処理することもできる。

(II) 異性化

本発明のゼオライトはキシレン類、メチルエチルベンゼン類及びジエチルベンゼン類の如きジアルキルベンゼン、トリメチルベンゼン類、エチルキシレン類の如きトリアルキルベンゼン、ジメチルナフタレン類の如きジアルキルナフタレンなどのアルキ

ルベンゼン及びアルキルナフタレンの異性化反応に際しての触媒として有利に使用することができる。

より具体的には、例えば、熱平衡状態になりキシレン異性体混合物の熱平衡状態のキシレン異性体混合物への異性化、熱平衡状態にないトリメチルベンゼン異性体混合物の熱平衡状態のトリメチルベンゼンへの異性化、m-キシレンの α -キシレンへの異性化、1,3,5-トリメチルベンゼンの1,2,4-トリメチルベンゼンの異性化、1,6-ジメチルナフタレンの2,6-ジメチルナフタレンへの異性化、2,7-ジメチルナフタレンの2,6-ジメチルナフタレンへの異性化、2,3-ジメチルナフタレンの2,6-又は2,7-ジメチルナフタレンへの異性化等の反応に際して触媒として使用するのに適している。

殊に、本発明のゼオライトはジアルキルナフタレン類の異性化反応において、従来

の触媒にはみられなかつた特異な反応性を示す点で特徴的である。すなわち、従来、ジアルキルナフタレン類の異性化においては、同一リング上の α -一位から α -一位又は α -一位から α -一位へのアルキル置換基の転位のみが可能であると考えられていた。ところが、本発明のゼオライトを用いると異なるリング上へのアルキル置換基の転位（例えば α -一位から β -一位又は β -一位への転位）、及び同一リング上での α -一位（ α -一位）から α -一位（ β -一位）又は β -一位（ α -一位）から β -一位（ β -一位）へのアルキル置換基の転位をも可能になることが見い出されたのである。特に本発明のゼオライトを用いれば、この転位反応が極めて少ない副反応で選択的に進行する。

しかして、本発明のゼオライトは有用性の少ない2,7-ジメチルナフタレンを工業的に価値の高い2,6-ジメチルナフタレンに転化する反応や、2,3-ジメチルナフタ

レンを2,6-又は2,7-ジメチルナフタレンに異性化する反応における触媒として有利に使用することができる。

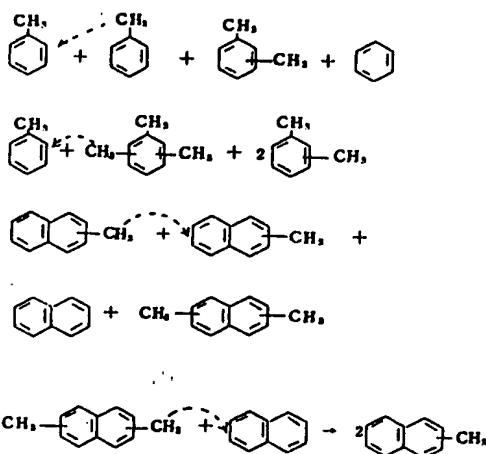
異性化反応は一般に250~500°C、好ましくは300~400°Cの範囲の温度においてアルキルベンゼン類又はアルキルナフタレン類を本発明のゼオライトの触媒床と接触させることにより行なうことができる。この接触反応における重量単位時間空間速度(WHSV)は供給する出発原料の種類に応じて変えることができ、比較的分子の大きさが小さいアルキルベンゼン類の場合には、WHSVはゼオライト基準で1~100、好ましくは5~40の範囲とすることができる。また比較的分子の大きいアルキルナフタレン類の場合には、WHSVはゼオライト基準で0.05~20、好ましくは0.1~5の範囲内の位WHSVとすることにより、ゼオライトとアルキルナフタレン類の接触を長くすることが有利である。

また、この異性化反応は一般に常圧~20kg/cm²G、好ましくは1~10kg/cm²Gの圧力下で実施することができる。この際窒素(N₂)又は水素(H₂)の如き希釈剤を原料混合物中へ導入することもできる。水素の導入は、触媒活性の寿命を長くすることができる。この場合に使用される水素は原料混合物1モル当たり0.1~100セル、好ましくは1~50セルの範囲が適当である。異性化反応を実施するに当つて、触媒と原料混合物との接触は固定床又は流動床反応器のいずれでもよいが、前者が好ましく使用される。また異性化反応は液相及び気相のいずれでも行なうことができる。

(2) トランスアルキル化

トランスアルキル化は同様又は異構のアルキルベンゼン類又はアルキルナフタレン類の分子間でのアルキル基の移動反応であり、具体的には下記式で示される如きメテ

ル基の移動反応が挙げられる。



上記のトランスアルキル化反応に供されるトルエン、トルエンとトリメチルベンゼンの混合物、モノメチルナフタレン或いはナフタレンとジメチルナフタレンの混合物は純粋なものである必要はなく、他の不活性な芳香族炭化水素で希釈された状態のものを原料混合物として使用することもでき

る。例えば、このように希釈されたトリエントリメチルベンゼンの混合物の場合、希釈原料混合物中にトルエンは少なくとも10重量%、好ましくは30重量%、そしてトリメチルベンゼンは少なくとも15重量%、好ましくは40重量%の量で含まれているのが好適である。

本発明のゼオライトを用いてかかるトランスアルキル化反応を行なう場合、一般に250~550°C、好ましくは300~450°Cの範囲の温度において、本発明のゼオライトからなる触媒床に上記の如き原料混合物を通す。本反応におけるWHSVは原料混合物の種類に応じて変えることができ、比較的分子の小さいアルキルベンゼン類の場合にはWHSVはゼオライト基準で0.1~50、好ましくは0.5~10の範囲とすることができます。また、比較的分子の大きいアルキルナフタレン類の場合にはWHSVはゼオライト基準で0.05~20、好まし

くは0.1～5の範囲とするのが適当である。

また本トランスアルキル化反応は、一般に常圧～20kg/cm²、好ましくは1～10kg/cm²の圧力下で実施することができる。この際、窒素(N₂)又は水素(H₂)の如き希釈剤を原料混合物中へ導入することもできる。水素の導入は、触媒活性の寿命を長くすることが出来るので、工業的に有利である。この場合に使用される水素は原料混合物1モル当たり、0.1～100モル、好ましくは1～50モルの範囲が適当である。トランスアルキル化を実施するに当つて、触媒と原料混合物との接触は、固定床又は流動床反応器のいずれでもよいが前者が好ましく使用される。

また、本トランスアルキル化は液相又は気相のいずれでも行なうことができる。

以上述べた本発明のゼオライトを用いる異性化反応及びトランスアルキル化反応によれば、このゼオライトは通常の触媒を同

様の反応に使用した時に比べて極めて高い活性と高い選択性を示す。それ故、ゼオライト触媒の使用量を減少することができ、また温和な反応条件により反応を実施することができる。従つて本発明のゼオライトを使用することによる工業的価値は極めて大きい。

以下実施例により本発明方法を更に詳細に説明する。

実施例-1(ゼオライトZSM-5の調製)

USP3,766,093号明細書に開示されている方法に従つてシリカ／アルミナのモル比の異なる4種のZSM-5を合成した。

即ち合成に際して有機アンモニウムイオン源としてトリーカーブロビルアミンとヨーブロビルブロマイドを添加した。得られた合成物を洗浄し、充分水洗した後、恒温乾燥器中100℃で16時間、次いで200℃で8時間乾燥し、更に空気流通下500℃での6時間焼成した。

合成したもののシリカ／アルミナ(モル比)は次々3.2.8(ゼオライトA-1)、5.0.1(ゼオライトA-2)、7.1.9(ゼオライトA-3)、1.8.1(ゼオライトA-4)であつた。

実施例-2(本発明におけるゼオライトの合成)

(a) 水酸化ナトリウム(和光純第製特級試薬)
10.53gを210mlの純水に溶解したアルカリ水溶液にアルミナ源として硫酸アルミニウム1.6～1.8水和物(和光純第製特級試薬)3.11gを加え、更にシリカ源としてシリカソル(触媒化成製カタロイドS-30L SiO₂30wt%)59.4gを添加してゲルを調製した。次いで、このゲルを300ml容ステンレス製オートクレーブに仕込んだ後、実施例1で得られたZSM-5ゼオライトA-3を6.9g添加した。

仕込物の組成はZSM-5の1g当たりで表わして

$$\text{SiO}_2 = 50 \text{ mmol}, \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.71 \text{ mmol},$$

$$\text{NaOH} = 3.8.04 \text{ mmol}$$

であり、又モル比で表して

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0.4, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.75,$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 1.8 \times 10^{-2}$$

であつた。仕込物を穂やかに搅拌しながら180℃自生圧で6時間反応した。反応物を取り出し滤別した後、純水で洗浄液が50μV/cm以下になる迄充分に洗浄し、90℃で一晩乾燥した後、重錠を測定したところ1.0.3gであり、仕込ZSM-5ゼオライトに対しても1.5重倍のプロダクトを得た(ゼオライトB)。このもののSiO₂/Al₂O₃モル比=2.4.0でありX線回折パターンは前記表-Aに示した特徴を有しており、かつZSM-5ゼオライトで最もピークを与える2θ=23.34が図-1に示される通り2θ=23.00と23.25に明確に分離していた。

(b) 水酸化ナトリウム9.4gを18.8mlの純水に溶解したアルカリ水溶液にアルミナ源として硫酸アルミニウム1.6～1.8水和物5.56

gを溶解し、更にシリカ源としてシリカソル(30wt% SiO₂)9.2gを添加してゲルを調製した。次いでこのゲルを3.00ml容スチレンレス製オートクレーブに仕込んだ後、ZSM-5ゼオライトA-3を7.0g懸濁させた。

仕込物の組成はZSM-5の1タ当りで表わして

$$\text{SiO}_2 = 65.7 \text{ mmol}, \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.26 \text{ mmol},$$

$$\text{NaOH} = 33.6 \text{ mmol}$$

であり、又モル比で表して

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 52.1, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.60,$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 1.7 \times 10^{-2}$$

であつた。次いで(b)項と同一の方法及び条件にて反応を実施し、引続いて水洗、乾燥を行いプロダクトの重量を測定したところ22.5gであり、これは仕込のZSM-5ゼオライトに対して3.2重量倍に相当する(ゼオライトC)。

このもののSiO₂/Al₂O₃モル比=34.1であり、X線回折パターンは前記表-Aに示し

た特徴を有していた。

(c) ZSM-5ゼオライトのかわりに(b)項で得られたゼオライトC(SiO₂/Al₂O₃モル比=34)を用いたことを除いて、(b)項と全く同一の原料組成及び条件にて反応を行つた。水洗、乾燥後のプロダクト(ゼオライトD)の重量は、22.2gであり、これは仕込のゼオライトBに対して3.2重量倍に相当する。

又、このもののSiO₂/Al₂O₃モル比=29.2でありX線回折パターンは前記表-Aに示した特徴を有していた。

(d) 水酸化ナトリウム6.0gを120mlの純水に溶解したアルカリ水溶液に、アルミナ源として硫酸アルミニウム1.6~1.8水和物5.34gを加え、更にシリカ源としてシリカソル59.4gを添加してゲルを調製した。次いで、このゲルの1/3重量部を3.00ml容スチレンレス製オートクレーブに仕込んだ後、(b)項で用いたZSM-5ゼオライト微粉末3.0gを加えた。

仕込物を穂かに搅拌しながら、180℃、自生圧で6時間反応した後、上記ゲルの1/3重量部分を追加した。同様に180℃、自生圧で6時間反応した後、残りのゲルを再び添加して、同一条件で反応を行つた。

仕込物重量の組成はZSM-5の1タ当りで表して

$$\text{SiO}_2 = 99.0 \text{ mmol}, \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.83 \text{ mmol},$$

$$\text{NaOH} = 50.0 \text{ mmol},$$

であり、又、モル比で表して

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35.0, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.49,$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 2.2 \times 10^{-2}$$

であつた。

反応物を取出し過別した後、純水で洗浄液の電導度が50μm/cm以下になる迄充分洗浄し、90℃で一晩乾燥した後重量を測定したところ、20.4gであり、仕込ZSM-5ゼオライトに対し6.8重量倍のプロダクトを得た(ゼオライトE)。

このもののSiO₂/Al₂O₃モル比=35.3である

X線回折パターンは前記表-Aに示した特徴を有していた。

実施例-3

ゼオライトA-1, A-3, B, C, D及びEを2.0メッシュの大きさに成型した後、電気マツフル炉中にて150℃で8時間焼成した。約0.5gを吸着管内につるしたスプリング・バランスにのせ系内を1時間、真空下、排気した後スプリングの伸びからゼオライト直角を精算した。次いでガス・ホールダーに充填したカーヘキサン又は2-メチルベンゼン又はシクロヘキサンを吸着管内が80±1mmHgに達する迄導入した。温度(20℃±1℃)にて2時間保持した後、スプリング・バランスの長さを測定して吸着後のスプリング・バランスの伸びから吸着量を算出した。

ゼオライトの被吸着物質に対する吸着量は次のように求められる。

$$V = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

[ここでVはゼオライト1g当たりの被吸着物質の吸着量であり、W₁及びW₂はそれぞれ吸着前及び後のゼオライト質量を表わす。]

各ゼオライトのn-ヘキサンに対する比吸着量(V_{n-H})、2-メチルベンタンの比吸着量(V_{t-MP})シクロヘキサンの比吸着量(V_{cH})及びV_{t-MP}/V_{cH}で定義される(2-メチルベンタン/シクロヘキサン)吸着比を下記表1に示した。

表 1

| ゼオライト | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比) | 比吸着量 | | | V _{t-MP} /V _{cH} |
|-------|--|------------------|-------------------|-----------------|------------------------------------|
| | | V _{n-H} | V _{t-MP} | V _{cH} | |
| A-1 | 3.2.8 | 0.095 | 0.058 | 0.053 | 1.09 |
| A-3 | 71.9 | 0.091 | 0.059 | 0.053 | 1.11 |
| B | 24.0 | 0.087 | 0.051 | 0.034 | 1.50 |
| C | 34.1 | 0.077 | 0.040 | 0.028 | 1.43 |
| D | 29.2 | 0.077 | 0.044 | 0.029 | 1.52 |
| E | 35.3 | 0.078 | 0.038 | 0.026 | 1.46 |

本発明によるゼオライトは最も細い分子であるn-ヘキサンに対する比吸着量(V_{n-H})がZSM-5のそれに近接しながら且つC₆パラフィンの中で分子の大きさがやや大きい2-メチルベンタンに対して特異的な選択性を示すことがわかる。

実施例-4

実施例-1及び実施例-2で得た粉末状ゼオライトA-1, A-2, A-3, A-4, B, C, D及びEを失々H型ゼオライトへ変換した。即ち失々のゼオライト単位及1g当たり5重量ペーセントの塩化アンモニウム水溶液5mlを用い70°Cで16時間イオン交換を行つた。この操作を更に2回繰返した。而る後、充分水洗し、電気乾燥器中100°Cで16時間、次いで200°Cで8時間乾燥し、更に電気マツフル炉中、空気雰囲気下450°Cで16時間焼成を行つた。ゼオライト中のナトリウム含有量を分析することによって上記の操作の後のゼオライトはその

カチオンサイトの90%以上がプロトンで占められていることが認められた。上記で得られたH型ゼオライトにクロマトグラフ用アルミナゲル(300メッシュ以下)を重量比で1/1加えて充分混合し、10~20メッシュの大きさに成型した。得られた成型物を電気マツフル炉中、空気雰囲気下450°Cにて8時間焼成した後、48を固定床常圧反応管に充填した。放熱床温度を350°Cとした後、シクロヘキサン8g/Hr及び水素/シクロヘキサン=2/1(モル比)なる水素を供給して、シクロヘキサン分解指數を調べた。

本発明におけるゼオライトのシクロヘキサン分解指數比(C.D.R.)表-2に示した。簡単となる任意のシリカ/アルミナ(モル比)を有するZSM-5のシクロヘキサン分解指數は、実施例-1で得られた触媒に関するシリカ/アルミナ(モル比)とシクロヘキサン分解指數の相関から求めた。図-2は、その相関を明らかにするものであり、破線で示される本発明における

ゼオライトのシクロヘキサン分解指數は、実線で示されるZSM-5のシクロヘキサン分解指數よりも高い。従つて表-2から明らかに如く、本発明におけるゼオライトでは、C.D.R.が1をはるかに超えることが判る。

表 2

| ゼオライト | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比 | シクロヘキサン分解指數 | C.D.R. |
|-------|--|-------------|--------|
| A-1 | 3.2.8 | 1.3.5 | |
| A-2 | 50.1 | 1.0.4 | 1.0 |
| A-3 | 71.9 | 8.0 | (base) |
| A-4 | 18.1 | 0.8 | |
| B | 24.0 | 2.9.5 | 2.0 |
| C | 34.1 | 2.3.7 | 1.9 |
| D | 29.2 | 2.5.0 | 1.8 |
| E | 35.3 | 2.3.0 | 1.8 |

実施例-5

この例では、本発明に基づくゼオライトC(シリカ/アルミナモル比34.1)及び比較としてゼオライトA-1(シリカ/アルミナ

モル比 3.2.8) を用いて、トルエンと 1,2,4-トリメチルベンゼンからキシレンを合成するトランスアルキル反応を実施した。

実施例-4に記載したものと同一の方法によつてH型ゼオライトを得た後、このものにクロマトグラフ用アルミナゲル(300メッシュ以下)を重量比で1/1加えて充分混合し、10~20メッシュの大きさに成型しマツフル炉中で450°C、8時間焼成を行つた。焼成ゼオライトの5gを常圧固定床反応管に充填して触媒床温度を400°Cとした後、トルエン/1,2,4-トリメチルベンゼン=1/1(モル比)の混合原料10gと水素/炭化水素=1/1(モル比)なる水素を供給した。

通油後5時間目のプロダクト組成を表-3に記めた。

本発明に基づくゼオライトCは、ゼオライトA-1よりもシリカ/アルミナ(モル比)が高いため拘束、キシレン生成量が極めて多く、トランスアルキル反応に有効であることが判る。

表-3

| 原 料 | 生 成 物 | |
|-----------------------|------------|--------------|
| | ゼオライト C | ゼオライト A-1 |
| 組 成 (wt %) | | |
| C ₆ -パラフィン | 0.6 | 0.6 |
| ベンゼン | 2.6 | 1.2 |
| トルエン | 43.4 | 30.9 |
| キシレン | 24.0 | 15.2 |
| トリメチルベンゼン | 36.6 | 41.0 |
| C ₁₀ +芳香族類 | 0.9 | 1.1 |
| トルエン転化率 (%) | 28.9 | 14.9 |
| トリメチルベンゼン転化率 (%) | 27.5 | 20.5 |
| キシレン収率 (%) | 85.2 | 85.5 |

上記において

トルエン転化率(%)=

$$\frac{\text{フィード中のトルエン濃度} - \text{プロダクト中のトルエン濃度}}{\text{フィード中のトルエン濃度}} \times 100$$

トリメチルベンゼン転化率(%)=

$$\frac{\text{フィード中のトリメチルベンゼン濃度} - \text{プロダクト中のトリメチルベンゼン濃度}}{\text{フィード中のトリメチルベンゼン濃度}} \times 100$$

キシレン収率(%)=

$$\frac{\text{生成したキシレンのモル数}}{\text{消失したトルエンのモル数} + \text{消失したトリメチルベンゼンのモル数}} \times 100$$

4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明の実施例2で得られたゼオライトのX線回折チャートであり、図-2はシクロヘキサン分解指數比(C.D.R.)を算出することにおいて著者となるH型ZSM-5ゼオライトのシリカ/アルミナ(モル比)とシクロヘキサン分解指數の相関を示すものである。

特許出願人 帝人油化株式会社

代理人 弁理士 前田 雄博



図-2

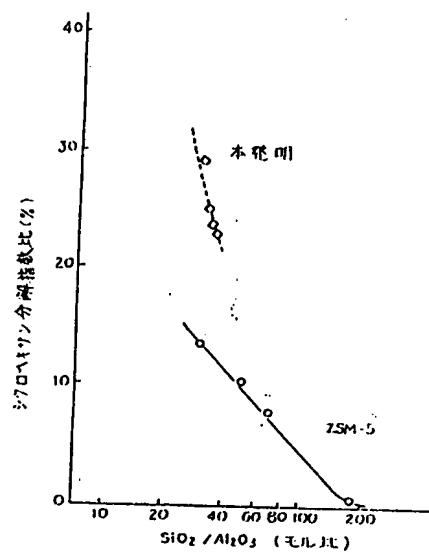
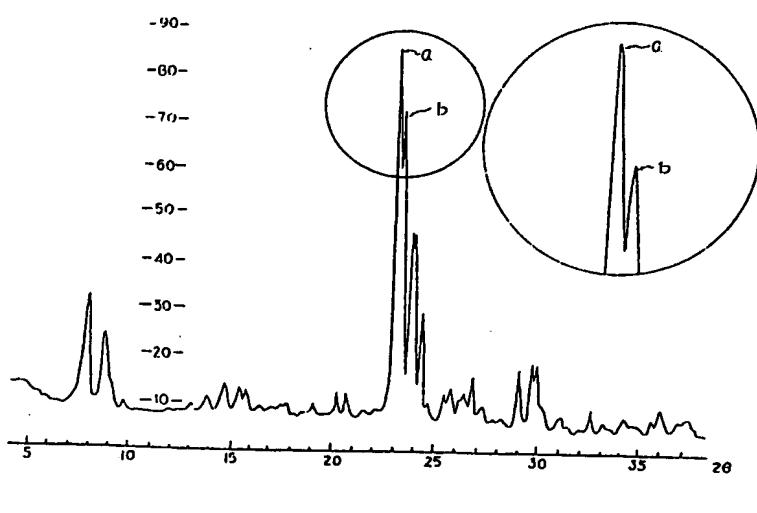


図-1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.